

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-223000

(43)Date of publication of application : 17.08.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/38
C22C 19/00
H01M 4/24
H01M 10/30
// B22F 5/00

(21)Application number : 2000-030663

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.2000

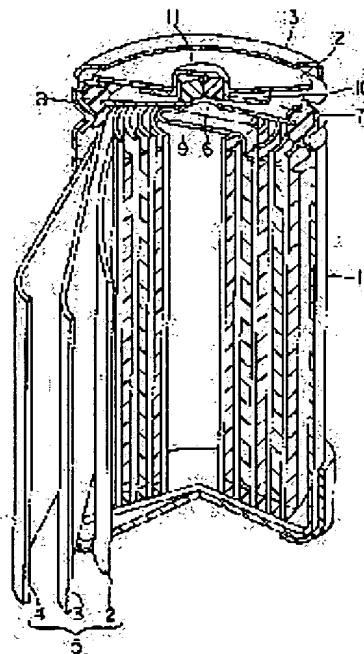
(72)Inventor : HOSOBUCHI KAORU
IRIE SHUICHIRO
HATANAKA CHIZURU

(54) ALKALINE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline secondary battery in which a charging and discharging life is made stably longer, and a negative electrode obtains improved strength along with a large capacity.

SOLUTION: The negative electrode containing powder of hydrogen absorbing metal alloys in which the following features are realized; the main crystal phase has no CaCu_5 structure, but is expressed in the general equation of $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Al}_y\text{T}_z)_w$ [in which Ln is a lanthanoid element, and at least one of the elements selected from Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr and Hf, and T is at least one of the elements selected from Li, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P and B, and x, y, z and w are respectively $0 < x < 1, 0 \leq y + z \leq 0.5, 2.5 \leq w \leq 4.5$], and in which eluted Al is regulated around 2-200 ppm under specific conditions.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁（J P）(12)公開特許公報（A）(11)特許出願公開番号
特開2001－223000
（P2001－223000A）
(43)公開日 平成13年 8月17日 (2001.8.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	A 4 K 0 1 8
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	F 5 H 0 2 8
H 0 1 M 4/24		H 0 1 M 4/24	J
10/30		10/30	Z
// B 2 2 F 5/00		B 2 2 F 5/00	K
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号	特願2000－30663(P2000－30663)	(71)出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
(22)出願日	平成12年 2月 8日 (2000.2.8)	(72)発明者	細 淵 馨 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(72)発明者	入江 周一郎 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(74)代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

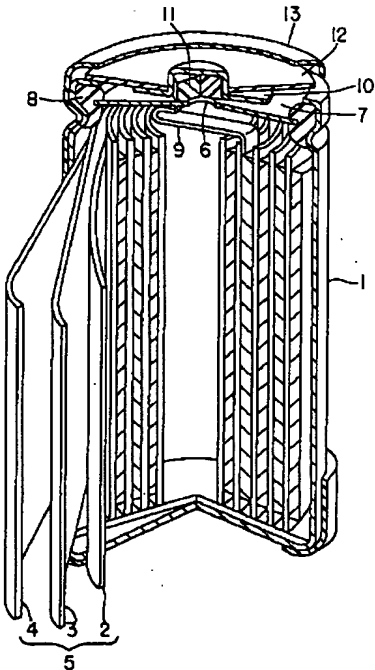
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量化を実現しつつ、強度向上を達成した負極を備え、充放電サイクル寿命を安定的に長くすることが可能なアルカリ二次電池を提供する。

【解決手段】 主たる結晶相がCaCu₅型構造を有さず、一般式 Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y-z}Al_yT_z)w… (I) [ただし、式中のLnはランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr およびHf から選ばれる少なくとも1つの元素、TはLi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P およびBから選ばれる少なくとも1つの元素、x, y, z, wはそれぞれ0 < x < 1, 0 ≤ y + z ≤ 0.5, 2.5 ≤ w ≤ 4.5を示す]にて表わされ、かつ特定の条件下でのAl溶出量が2～200ppmである水素吸蔵合金粉末を含有する負極を備えたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】
高容量でT！Mn₂系合金を含む負極を用いた場合に比

べて高率充放電特性に優れた二次電池を実現する故に可
能になる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、マグネ
シウム、ニッケルおよび希土類元素を主構成元素として
含む水系吸蔵合金を含有する負極を備えたアルカリ二次
電池は、前記水系吸蔵合金粉末の構成元素の電解液への

溶出に起因する腐食が起こり易く、内部抵抗を上昇させ
たり、内部短絡を引き起こしてサイクル寿命が低下する
問題があった。

【0008】そこで、前記水系吸蔵合金の構成元素の一
部をA1で置き換えることによりサイクル寿命の低下が
抑制されることを見出されている。しかしながら、A1
が電解液に溶出する現象が起こる恐れがある。

【0009】すなわち、マグネシウム、ニッケルおよび
希土類元素を主構成元素として含む水系吸蔵合金はその
構成元素にA1を含むと、特に電解液に対して溶解性の
高いA1が溶出し、腐食する。また、前記A1を含む水
系吸蔵合金を負極活物質として用いたペースト式電極

は、強度が必ずしも十分ではなく、電解液の浸透による
膨張や水系吸蔵合金の水系吸蔵による堆積膨張により集
電体からの活物質の剥離、脱落を引き起こし、集電が不
十分になる。その結果、サイクル寿命の低下をもたらす
場合がある。電極の強度向上のために結着剤が添加され
ているが、その量の増加により電極の強度問題が改善さ
れるものの、電気容量、つまり活物質の充填量を高くす
る観点から、結着剤量の増加には一定の制限がある。

【0010】本発明は、高容量化を実現しつつ、強度を
向上した負極を備え、充放電サイクル寿命を安定的に長
くすることが可能なアルカリ二次電池を提供しようとし
るものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、A1を構
成元素として含む水系吸蔵合金においてA1が電解液中
に溶出してサイクル特性を低下させること、前記電解液
に対する水系吸蔵合金中のA1溶出量を規定することに
より電極強度およびサイクル寿命を向上できることを見
出し、この水系吸蔵合金を負極活物質として用いること
によって本発明のアルカリ二次電池を完成した。このよ
うな水系吸蔵合金は、その組成および製造工程を制御す
ることで、その溶出量を規定することが可能である。なお、A1の電解

液への溶出量を規定することによる電極強度の向上は、
明らかではないが、電解液中に溶出したA1が結着剤と
塩を作り、強固なネットワークを形成されることに起因
するものと推定される。

【0012】すなわち、本発明に係わるアルカリ二次電
池は主たる結晶相がCaCu₅型構造を有さず、下記一
般式(1)にて表わされ、かつ8Nの水酸化カリウム水
溶液に45℃、48時間浸漬した後のA1溶出量が全体

合金粉末を含有する負極を備えたことを特徴とするアル
カリ二次電池。

$$Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y-z}Al_yT_z)_w \cdots (1)$$

ただし、式中のLnはランタノイド元素、Ca、Sr、
Sc、Y、Ti、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも
1つの元素、TはLi、V、Nb、Ta、Cr、M
n、Fe、Co、Ga、Zn、Sn、In、C
u、Si、PおよびBから選ばれる少なくとも1つの元
素、x、y、z、wはそれぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y + z$
 ≤ 0.5 、 $2.5 \leq w \leq 4.5$ を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系を電気化学的
に吸蔵・放出する水系吸蔵合金を含む負極を改良したア
ルカリ二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】高容量二次電池としては、ニッケル・カ
ドミウム二次電池やニッケル水系二次電池が知られてい
る。このうち、水系を吸蔵・放出する水系吸蔵合金を含
む負極を備えたニッケル水系二次電池は環境適合性に優
れた小型密閉二次電池としてポータブル電子機器等に広
く用いられている。

【0003】前記ニッケル水系二次電池において、負極
活物質として重要な役割を果たす水系吸蔵合金としては
主にMmN_{1.5}系(Mm；ミッシュメタル)やTi、Mn
2系の合金が用いられている。

【0004】しかしながら、MmN_{1.5}系(Mm；ミッ
シュメタル)やTi、Mn₂系の水系吸蔵合金を含む負極
を備えたニッケル水系二次電池では前記水系吸蔵合金の

持つ水系吸蔵能力に限界があり、より一層の高容量化が
困難であった。

【0005】このようなことから、V-Ti系、Ti、F
e系、Ti、Mn₂系の水系吸蔵合金が開発されている。
しかしながら、これらの水系吸蔵合金は高温下での水系
ガスとの直接反応性が優れているものの、常温下での水
素との反応性が乏しく、初期活性化が困難であるという

問題があった。

【0006】これに対し、マグネシウム、ニッケルおよ
び希土類元素を主構成元素として含む水系吸蔵合金は、
広く実用化されているMmN_{1.5}系合金に比べて体積当
たりの容量密度および重量当たりの容量密度の両方が高
く、Ti、Mn₂系合金よりも活性化が速く、かつ高率充
放電放電特性に優れているという特徴を有する。このた
め、前記水系吸蔵合金を含む負極を用いることによっ
て、MmN_{1.5}系合金を含む負極を用いた場合に比べて

物質であるニッケル化合物と導電材と結着剤を水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを導電性芯体に充填し、必要に応じて加圧成形を施すことに

より作製される。

【0022】前記導電材料としては、例えばコバルト化合物および金属コバルトから選ばれる少なくとも1種以上のものが用いられる。前記コバルト化合物としては、

例えば水酸化コバルト $[Co(OH)_2]$ 、一酸化コバルト (CoO) 等を挙げることができる。特に、水酸化

コバルト、一酸化コバルトもしくはこれらの混合物を導

電材料として用いることが好ましい。

【0023】前記結着剤としては、例えばポリチオラフ

ルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の疎

水性ポリマー、カルボキシメチルセルロース、メチルセル

ロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセル

ロース系材料、ポリアクリル酸ナトリウム等のアクリル

酸エマルジョン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキ

シド等の親水性ポリマー、ラテックス等のエマルジョン

を挙げることができる。

【0024】前記導電性芯体としては、例えばニッケ

ル、スチレンまたはニッケルメッキが施された金属から

形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフエ

ルト状の金属多孔体を挙げることができる。

【0025】2）負極4

この負極4は、主たる結晶相がCaCu₂S₂型構造を有さ

ず、一般式

$Ln^{1-x}Mg^x(Ni^{1-y}ZAl^yT^z)w \dots (I)$

ただし、式中のLnはランタノイド元素、Ca、Sr、

Sc、Y、Ti、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも

も1つの元素、TはLi、V、Nb、Ta、Cr、M

n、Mn、Fe、Co、Ga、Zn、Sn、In、C

u、Si、PおよびBから選ばれる少なくとも1つの元

素、x、y、z、wはそれぞれ $0 < x < 1, 0 \leq y + z$

$\leq 0.5, 2.5 \leq w \leq 4.5$ を示す、にて表わされ、

かつ8Nの水酸化カリウム水溶液に45℃、48時間浸

漬した後のA1溶出量が全体量に対して2～200pp

mである水素吸蔵合金粉末を含有する。

【0026】前記一般式(I)のLnの中では、特にラ

ンタノイド元素が好ましい。

【0027】前記一般式(I)のx、y、z、wは、そ

れぞれ $0.15 \leq x \leq 0.4, 0.1 \leq y + z \leq 0.4, 0.01 \leq y \leq 0.08, 2.6 \leq z \leq 3.7$ (よ

り好ましくは $2.7 \leq z \leq 3.6$)であることがより望

ましい。

【0028】前記所定の条件下での前記水素吸蔵合金に

おけるA1溶出量を2～200ppmに規定したのは、

次のような理由によるものである。前記A1溶出量が2

ppm未満の水素吸蔵合金は、腐食が少なく、水素吸蔵

合金自体の充放電サイクルが長いものの、この水素吸蔵

合金を含む負極は強度が低いために、この負極を備えた

【0013】

含有する負極を備えたことを特徴とするものである。

量に対して2～200ppmである水素吸蔵合金粉末を

【0014】以下、本発明に係わるアルカリ二

次電池(例えば円筒形アルカリ二次電池)を図1を参照

して説明する。

【0015】有底円筒状の容器1内には、正極2とセパ

レーター3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回する

ことにより作製された電極群5が収納されている。前記

負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器

1内に収容されている。

【0016】中央に孔6を有する円形の封口板7は、前

記容器1の上部開口部に配置されている。リネ状の絶

縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1

の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内

側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板

7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正

極リーフ9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封

口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端

子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り

付けられている。

【0017】コ製の安全弁11は、前記封口板7と前

記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐよう

に配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる

円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端

子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出され

るように配置されている。外装チューブ13は、前記押

え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底

部周縁を被覆している。

【0018】次に、前記正極2、負極4、セパレータ3

および電解液について説明する。

【0019】1) 正極2

この正極2は、活物質であるニッケル化合物を含有す

る。

【0020】前記ニッケル化合物としては、例えば水酸

化ニッケル、亜鉛およびコバルトが共沈された水酸化ニ

ッケルまたはニッケル酸化物等を挙げることができる。

特に、亜鉛およびコバルトが共沈された水酸化ニッケル

が好ましい。

【0021】前記正極(ペースト式正極)は、例えば活

アルカリ二次電池は充放電サイクル寿命が低下する恐れがある。一方、A1 溶出量が200ppmを超える水素吸蔵合金は、A1 の溶出による腐食が大きく、この水素吸蔵合金を含む負極を備えたアルカリ二次電池は充放電サイクル寿命が低下する恐れがある。

【0029】前記負極（ペースト式負極）は、例えば水素吸蔵合金粉末と導電材料と結着剤を水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを導電性芯体に充填し、乾燥し、必要に応じて加圧成形を施すことにより作製される。

【0030】前記結着剤としては、前記正極2で用いたのと同様ものを挙げることができる。この結着剤は、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に対して0.5～6重量部配合することが好ましい。

【0031】前記導電性材料としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック（ライオンテクノ社製商品名）、フラーネスブラックのようなカーボンブラック、または黒鉛等を用いることができる。この導電材料は、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に対して5重量部以下配合することが好ましい。

【0032】前記導電性芯体としては、バニチンメタスル、エキスパベンチンメタル、穿孔鋼板、金網などの二次元構造のものを挙げることができる。

【0033】セパレータ3は、例えばポリエチレン繊維製不織布、エチレン-ビニルアルコール共重合体繊維製不織布、ポリプロピレン繊維製不織布などのオレフィン系繊維製不織布、またはポリプロピレン繊維製不織布のようなオレフィン系繊維製不織布に親水性官能基を付与したものの、ナイロン6, 6のようなポリアミド繊維製不織布を挙げることができる。前記オレフィン系繊維製不織布に親水性官能基を付与するには、例えばコロナ放電処理、スルホン化処理、グラフト共重合、または界面活性剤や親水性樹脂の塗布等を採用することができる。

【0034】4）アルカリ電解液
このアルカリ電解液としては、例えば水酸化ナトリウム（NaOH）と水酸化リチウム（LiOH）の混合液、水酸化カリウム（KOH）とLiOHの混合液、KOHとLiOHとNaOHの混合液等を用いることができる。

【0035】以上説明した本発明に係わるアルカリ二次電池は、一般式(1) $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}Zn_y)_T$ にて表わされ、かつ8Nの水酸化カリウム水溶液に45℃、48時間浸漬した後のA1溶出量が全重量に対して2～200ppmである水素吸蔵合金粉末を含有する負極を備える。この負極は、高容量化を実現しつつ、強度が向上されるため、充放電サイクル寿命を安定的に向上させたアルカリ二次電池を得ることができる。

【0036】すなわち、前記一般式(1)で表わされる

水素吸蔵合金は、可逆的な水素吸蔵量を増加させることができる。特に、一般式(1)中の $(Ni_{1-y}Zn_y)_T$ の比率を示すwが2.7 ≤ w ≤ 3.6である水素吸蔵合金は、より一層可逆的な水素吸蔵量を増大させることができる。その結果、負極容量の増大により負極の絶対容積を低減でき、その分正極の容積を増加させることができるため、電池全体の容量を増大させることができる。

【0037】また、マグネシウム、ニッケル、アルミニウムおよび希土類を主要構成元素とする水素吸蔵合金を前述した条件で浸漬すると、水酸化カリウム水溶液により水素吸蔵合金粉末が腐食されて水素吸蔵合金中のA1が前記水酸化カリウム水溶液に溶出する。このA1溶出量が多い水素吸蔵合金は腐食により充放電サイクル寿命の低下をもたらす。一方、A1溶出量が少ない水素吸蔵合金は結着剤との塩の生成が不十分で強度の向上が望めず、結果として充放電サイクル寿命の低下を抑制することとなる。

【0038】したがって、A1溶出量が2～200ppmであるマグネシウム、ニッケル、アルミニウムおよび希土類を主要構成元素とする一般式(1)の水素吸蔵合金粉末は、負極の強度を向上しつつ、水素吸蔵合金の腐食に起因する充放電サイクル寿命の低下を抑制できる。その結果、この水素吸蔵合金を用いて負極を構成することによって、強度向上と、充放電サイクル寿命の安定的な向上を達成したアルカリ二次電池を得ることができる。

【0039】以下、本発明の好ましい実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0040】（実施例1～7および比較例1～4）
<ペースト式負極の作製>合金組成がLa 0.72Mg 0.28 (Ni 0.80Co 0.15Cr 0.01Mn 0.01Al 0.03) 3.3%になるようにLa, Mg, Ni, Co, Cr, Mn, Alの各元素を混合し、高周波溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解・冷却した。このインゴットを熱処理して均質化を行ない、不活性雰囲気中で粉砕後、75μm以下になるように篩を通して、下記表1に示すA1溶出量（水素吸蔵合金全重量に対するA1溶出量）を有する11種の水素吸蔵合金粉末を得た。

【0041】なお、前記水素吸蔵合金粉末のA1溶出量は、次のような方法により測定した。まず、粒径が75μm以下の水素吸蔵合金粉末1gを8Nの水酸化カリウム水溶液2mLに45℃、48時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。濾液中のA1量をICP分析法により分析することにより求めた。

【0042】次いで、前記各水素吸蔵合金粉末100重量部に結着剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）0.2重量部および水50重量部と共に添加した後、混練することにより11種のパーストを調製した。ついで、前記各ペーストを多孔度95%の発泡ニッケ

からなる電解液を前記容器内に注入し、封口等を行うこ

とにより前述した図1に示す構造を有する11種の4／

3Aサイエズの円筒形ニッケル水素二次電池（容量420

0mAh）を組み立てた。

【0045】得られた実施例1～7および比較例1～4

の二次電池について、25℃、10時間率で13時間充

電し、25℃、5時間率で終止電圧1.0Vまで放電す

る条件で充放電を繰り返すサイクル試験を行なって初期

容量およびサイクル寿命を調べた。なお、初期容量は1

サイクル目の放電容量から求めた。サイクル寿命は、二

次電池の容量が初期容量の80％に達するまでのサイク

ル数の平均値とした求めた。

【0046】これらの結果を下記表1に示す。

【0047】

【表1】

二次電池特性		A1溶出量 (ppm)	初期容量 (mAh)	サイクル寿命
比較例1	比較例2			
0.85	1.50	4012	4072	111
比較例1	比較例2	2.80	3960	116
1.2	3.7	4086	4025	125
実施例4	実施例5	120	3980	112
実施例6	実施例7	180	4012	108
比較例3	比較例4	350	3990	74
比較例4	比較例5	710	4005	41

ルに充填した後、125℃で乾燥し、厚さ0.3mmに裁

断することにより11種のペースト式負極を作製した。

【0043】<ペースト式正極の作製>水酸化ニッケル

粉末90重量部および一酸化コバルト粉末10重量部が

らなる混合粉体に、ポリテトラフルオロエチレン1重量

部およびカルボキシメチルセルロース0.2重量部を添

加し、これらに純水を60重量部添加して混練すること

によりペーストを調製した。ついで、このペーストを

発泡ニッケルに充填し、乾燥した後、プレス成形するこ

とにより幅60mm、長さ135mm、厚さ0.75mm

のペースト式正極を作製した。

【0044】次いで、前記各負極と前記正極との間にポ

リプロピレン繊維製不織布を介装し、渦巻状に捲回して

電極群を作製した。このような各電極群を有底円筒状容

器に収納した後、比重1.31の水酸化カリウム水溶液

【0048】前記表1から明らかなようにL a 0.72Mg

0.28(Ni 0.8C o 0.15Cr 0.01Mn 0.01A l 0.03) 3.3

の組成を有し、前述した条件で浸漬した後のA1溶出量

が2～200ppmである水素吸蔵合金粉末を含む負極

を備えた実施例1～7の二次電池は、サイクル寿命も長

いことがわかる。

【0049】これに対し、同組成で前述した条件で浸漬

した後のA1溶出量が2ppm未満の水素吸蔵合金粉末

を含む負極を備えた比較例1、2の二次電池はサイクル

寿命が短いことがわかる。これは、負極の強度が低い

とに起因する。

【0050】また、同組成で前述した条件で浸漬した後

のA1溶出量が200ppmを超える水素吸蔵合金粉末

を含む負極を備えた比較例3、4の二次電池はサイクル

寿命が短いことがわかる。

【0051】なお、実施例1～7で用いた組成の水素吸

蔵合金以外の前記一般式(1)で表わされる水素吸蔵合

金を用いた場合でも、実施例1～7と同様な優れた特性

を示すアルカリ二次電池を得ることができる。

【0052】また、前記実施例では円筒形のように製造

の観点から、ニッケル水素二次電池に適用した例を説明

したが正極、セパレータおよび負極を積層して電極群を

構成する角形の形状のニッケル水素二次電池にも同様に

適用することができる。

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、高

容量化を実現しつつ、強度向上を達成した負極を備え、

充放電サイクル寿命を安定的に長くすることが可能なア

ルカリ二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるアルカリ二次電池の一例である

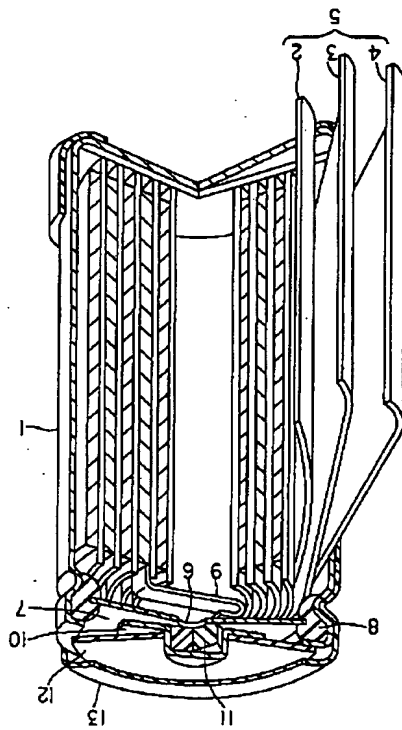
ニッケル水素二次電池の斜視図。

【符号の説明】

1…容器、

- 2…正極、
3…セパレータ、
4…負極、
5…電極群、
7…封口板。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 畑中 千鶴
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内
5H028 CC12 EE01 HH00 HH01 HH08
KA38
Fターム(参考) 4K018 AA08 BC11 BC12 BD10 HA03